

JP 11-339811 abstract

(5 7)

(57)

【要約】

[Abstract]

【課題】

[Technical problem]

導電率もある程度高く、引張強さも高い二次電池用銅合金箔製集電体を提供する。

The current collection object for secondary batteries made from copper alloy foil also with conductivity high to some extent and high tensile strength is offered.

【解決手段】

[Means for Solution]

この集電体は、銅 9 5 重量%以上、鉄、ニッケル、クロム、リン、錫及び亜鉛よりなる群から選ばれた一種又は二種以上の元素 0 . 0 1 ~ 5 重量%なる元素組成を持つ銅合金箔よりなる。

This current collection object consists of copper alloy foil with the elementary composition as for which a kind or two sorts or more of elements [0.01 to 5 weight % of] chosen from the group which consists of 95 weight % or more of copper, iron, nickel, chromium, a phosphorus, tin, and zinc become.

銅合金箔製集電体の厚みは 8 ~ 2 5 μm で、引張強さは 5 0 0 N / mm^2 以上であるのが好ましい。

The thickness of the current collection object made from copper alloy foil is 8-25 micrometers, and, as for tensile strength, it is desirable that it is 500Ns/mm2 or more.

この二次電池用銅合金箔製集電体は、特に、負極活物質としてカーボン等の炭素系材料を採用したリチウムイオン二次電池に用いるのが好ましい。

As for especially this current collection object for secondary batteries made from copper alloy foil, it is desirable to use for the rechargeable lithium-ion battery which adopted carbon system material, such as carbon, as negative electrode active material.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339811

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

H 0 1 M 4/64

H 0 1 M 4/64

A

C 2 2 C 9/00

C 2 2 C 9/00

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-142575

(22) 出願日 平成10年(1998)5月25日

(71) 出願人 597158388

ニッパク産業株式会社

大阪府淀川区西中島5丁目13番9号

(71) 出願人 000231626

日本製箔株式会社

大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13番9号

(72) 発明者 高木 潤一

大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13番9号

ニッパク産業株式会社内

(72) 発明者 江口 遼夫

大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13番9号

ニッパク産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 奥村 茂樹

(54) 【発明の名称】 二次電池用銅合金箔製集電体

(57) 【要約】

【課題】 導電率もある程度高く、引張強さも高い二次電池用銅合金箔製集電体を提供する。

【解決手段】 この集電体は、銅95重量%以上、鉄、ニッケル、クロム、リン、錫及び亜鉛よりなる群から選ばれた一種又は二種以上の元素0.01～5重量%なる元素組成を持つ銅合金箔よりなる。銅合金箔製集電体の厚みは8～25 μ mで、引張強さは500N/mm²以上であるのが好ましい。この二次電池用銅合金箔製集電体は、特に、負極活物質としてカーボン等の炭素系材料を採用したリチウムイオン二次電池に用いるのが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅95重量%以上、鉄、ニッケル、クロム、リン、錫及び亜鉛よりなる群から選ばれた一種又は二種以上の元素0.01～5重量%なる元素組成を持つことを特徴とする二次電池用銅合金箔製集電体。

【請求項2】 厚みが8～25 μm で、引張強さが500N/ mm^2 以上である請求項1記載の二次電池用銅合金箔製集電体。

【請求項3】 二次電池が、炭素系材料を負極活物質とするリチウムイオン二次電池である請求項1又は2記載の二次電池用銅合金箔製集電体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池、特にリチウム系二次電池を作成する際に用いる銅合金箔製集電体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】二次電池は、基本的には、正極、負極、正極と負極とを絶縁するセパレーター、及び正極と負極との間でイオンの移動を可能にするための電解液で構成されている。二次電池の負極は、金属箔からなる集電体の表面に、各種の活物質が塗布されてなる。この金属箔としては、導電率及びイオン化傾向の観点より、純銅系材料、例えばタフピッチ銅等を用いて得られる銅箔（厚み数 μm ～数十 μm 程度）が、一般的に採用されている。また、活物質としては、カーボン又はグラファイトと、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）等のバインダーとを混合したペースト状物が用いられている。

【0003】タフピッチ銅等を用いて得られる銅箔は、他の金属材料よりなる箔、例えば、鉄、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、亜鉛、マグネシウム等よりなる箔に比べて、導電率が高く、集電体の素材としては好ましいものである。しかしながら、このような銅箔であっても、他の金属材料よりなる箔に比べて、導電率の点で優れているというにすぎず、理想的なものとは言えない。

【0004】例えば、引張強さの点から言えば、このような銅箔は未だ十分なものとは言えない。即ち、集電体には、上記したように各種の活物質が塗布されるのであるが、このとき集電体に比較的高い引張応力が負荷される。従って、このような引張応力が負荷されたときに、集電体は破断されない程度の引張強さを具備しなければならない。また、二次電池を小型化するために、集電体は巻回されて二次電池に組み込まれるのであるが、このときにも、集電体に比較的高い引張応力が負荷される。従って、この際にも、集電体は破断されない程度の引張強さを具備しなければならない。

【0005】更に、集電体が二次電池に組み込まれた後にも、集電体には繰返し応力が負荷される。即ち、二次電池の充放電は、リチウムイオン等の導電性イオンが集電体に塗布された活物質にドーブと脱ドーブとを繰

返すことによってなされ、このドーブと脱ドーブに伴い、集電体には繰返し応力が負荷されるのである。従って、このような繰返し応力に耐えうる程度の引張強さを具備しなければならない。このような繰返し応力によって、集電体が破断或いは損傷すると、二次電池の性能が低下したり、寿命が短くなってしまう。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来のタフピッチ銅等を用いて得られる銅箔は、上記した引張強さの点で未だ十分に満足のゆくものでなかった。このため、本発明者は、銅箔の引張強さを向上させるために、その合金化を検討した。しかしながら、一般的に、合金化した銅合金箔は、引張強さは向上するものの、純銅系ではないため、集電体として第一義的に重要な導電率が大きく低下してしまう。そこで、本発明者は、合金化する際の添加元素を種々変更して検討したところ、特定の元素を定量添加するのであれば、導電率を大きく低下させずに、引張強さを向上させうることを見出し、本発明に到達した。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、銅95重量%以上、鉄、ニッケル、クロム、リン、錫及び亜鉛よりなる群から選ばれた一種又は二種以上の元素0.01～5重量%なる元素組成を持つことを特徴とする二次電池用銅合金箔製集電体に関するものである。

【0008】本発明に係る二次電池用銅合金箔製集電体は、銅（Cu）を95重量%以上含有するものである。銅の含有量が95重量%未満であると、銅合金箔よりなる集電体の導電率が大きく低下するので、好ましくない。

【0009】そして、銅の他に、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、クロム（Cr）、リン（P）、錫（Sn）及び亜鉛（Zn）よりなる群から選ばれた一種又は二種以上の元素が0.01～5重量%添加されている。これらの添加元素が0.01重量%未満であると、集電体の引張強力が向上しにくいため、好ましくない。また、これらの添加元素が5重量%を超えると、集電体の引張強力は向上するが、導電率が低下するため、好ましくない。本発明に係る銅合金箔製集電体の好ましい合金組成としては、例えば、Cu-Fe、Cu-Ni、Cu-Cr、Cu-Fe-P、Cu-Cr-Sn-Znというような例を挙げることができる。なお、銅及びこれらの添加元素の他に、不可避の不純物元素が微量混入している場合があることは、言うまでもない。

【0010】本発明において集電体として用いる銅合金箔は、圧延銅合金箔であるのが好ましい。即ち、冷間圧延によって加工硬化した圧延銅合金箔であるのが好ましい。これは、加工硬化によって、より引張強さが大となるからである。本発明においては、また電解法によって得られる銅合金箔、即ち、電解銅合金箔を用いても良

い、更に、電解銅合金箔を冷間圧延して得られる銅合金箔（圧延電解銅合金箔と言うこともできる。）を採用しても良い。

【0011】二次電池用銅合金箔製集電体の厚みは、8～25 μm であるのが好ましい。集電体の厚みが8 μm 以下になると、単位平方ミリメートル当たりの引張強さが高くても、全体としての引張強さが低くなる傾向が生じる。また、集電体の厚みが25 μm を超えると、負極等の極板が厚くなり、二次電池を小型化しにくくなる傾向が生じる。二次電池用銅合金箔製集電体の引張強さは、500N/ mm^2 以上であるのが好ましい。引張強さが500N/ mm^2 未満になると、集電体に活物質を塗布する際、或いは二次電池に組み込むために巻回する際に、集電体が破断する恐れがある。

【0012】本発明に係る二次電池用銅合金箔製集電体は、従来公知の方法で容易に得ることができる。例えば、所定量の銅及び所定量の添加元素を含有する鋳塊を準備し、これに熱間圧延、一次冷間圧延、中間焼鈍、二次冷間圧延を施すことにより、銅合金箔よりなる二次電池用集電体を得ることができる。また、所定量の銅及び所定量の添加元素を含有する鋳塊を準備し、電解法により、銅合金箔よりなる二次電池用集電体を得ることもできる。

10

20

*

*【0013】このような銅合金箔は、各種二次電池用の集電体として好適に用いられる。即ち、銅合金箔に、種々の活物質を塗布して、リチウムイオン電池、金属リチウム電池、ポリマー電池等のリチウム系二次電池の極板（負極）として好適に用いられるのである。特に、本発明に係る銅合金箔製集電体は、カーボンやグラファイトよりなる炭素系材料の活物質を、集電体表面に塗布し、これをリチウムイオン二次電池の負極として用いるのに、好適である。

【0014】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。本発明は、特定量の銅及び特定の添加元素を特定量含有する二次電池用銅合金箔製集電体は、導電率を低下を抑制しながら、高引張強力を実現しようという知見に基づいてなされたものと、認識されるべきである。

【0015】実施例1～3及び比較例1

電気銅（電解銅）を溶解した上で、表1に記載した添加元素を所定量添加して鋳造を行った。そして、熱間圧延を施した後、冷間圧延と中間焼鈍を繰り返して、厚み10 μm の二次電池用銅合金箔製集電体を得た。

【0016】

【表1】

		添加元素	引張強さ (N/ mm^2)	導電率 (% IACS)	1000サイクル後の状況
実施例	1	Fe: 0.1% P: 0.03%	550	90	異常なし
	2	Cr: 0.3% Sn: 0.25% Zn: 0.2%	550	90	異常なし
	3	Ni: 0.1%	500	85	異常なし
比較例	1	Ni: 5.0%	550	60	異常なし
	2	(タフピッチ銅)	450	100	破断

なお、表1中の添加元素の%は、重量%を表している。

【0017】得られた二次電池用銅合金箔製集電体の引張強さ、導電率及び1000サイクル後の状況を測定した結果を表1に示した。これらの測定方法は、以下のとおりである。

(1)〔引張強さ(N/ mm^2)〕：幅10mm、長さ120mmの試料片を採取し、銅合金箔の圧延方向が試料の長さ方向と一致するようにして、JIS Z2241に記載の方法に準拠して測定した。

(2)〔導電率(% IACS)〕：JIS H 0505（非鉄金属材料の体積抵抗率及び導電率の測定方法）に記載の方法に準拠して測定した。

【0018】(3)〔1000サイクル後の状況〕：以下に示すi)の方法で二次電池を作成し、以下に示すi)の方法で1000サイクル後の状況を評価した。

i) 負極は、難黒鉛化カーボンとフッ素系バインダーの※50

※混合物を集電体表面に塗布して作成する。一方、正極は、コバルト酸リチウム、フッ素系バインダー及び導電材である黒鉛の混合物を、厚み20 μm のアルミニウム箔製集電体に塗布して作成する。そして、負極と正極との間に厚み40 μm のポリプロピレン製セパレーターを挟み、負極/セパレーター/正極からなる積層体を渦巻き状に巻回して、電極素子とした。また、電解液は、電解質として LiBF_4 を用い、溶媒として有機炭酸エステルを用いた。以上のようにして、直径18mm ϕ の二次電池を作成した。ii) この二次電池に、電流1C（1.3A）で時間2.5時間の条件で充電した後、電流0.2Cで放電した。このような充放電サイクルを1000回（1000サイクル）繰り返した後、二次電池の内部をX線にて観察した。そして、負極の集電体の状況を目視により観察し、異常が生じているか否かを評価し、破断や損傷が確認できないものを「異常なし」と評

価し、破断や損傷が確認できたものを「破断」と評価した。

【0019】表1の結果から明らかなように、実施例1～3に係る集電体は、いずれも高い引張強さと、比較的高い導電性を示し、充放電を繰り返しても、集電体に破断や損傷が見られない。一方、比較例1に係る集電体は、高い引張強さを持つものであるが、導電率が低く、集電体としても好ましいものではない。また、従来の純銅系集電体であるタフピッチ銅よりなるものは、引張強さが不十分であり、充放電を繰り返すと、集電体に破断

や損傷が見られる。

【0020】【作用及び発明の効果】以上述べたように、本発明に係

る二次電池用銅合金箔製集電体は、銅に特定の元素が特定量添加された元素組成を持っているため、純銅系集電体に比べて導電率を大きく低下させることなく、高い引張強さを実現しうるものである。従って、集電体に活物質を塗布する際、或いは集電体を巻回する際に、高い引張応力が負荷されても、集電体が破断しにくく、二次電池製造時のトラブルを防止しうるという作用効果を奏する。また、二次電池に充放電を繰り返す際に、集電体に負荷される応力に対しても、高い引張強さのゆえに、耐久性が良好である。従って、充放電の繰り返しによる二次電池の性能低下を抑え、更に二次電池の寿命も長くなるという効果を奏する。